

09/17C036
 EP99/3007



REC'D	22 JUN 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

ENTRU

Die Elenac GmbH in Kehl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Gasphasenwirbelschichtreaktor"

am 5. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 F und B 01 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Mai 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

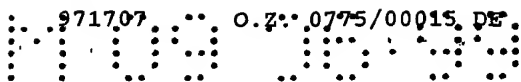
Im Auftrag

Keller

Aktenzeichen: 199 04 811.8

**PRIORITY
 DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Patentansprüche

1. Gasphasenwirbelschichtreaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres, eine Kreisgasleitung (3), einen Kreisgaskompressor (4) und eine Kühleinrichtung (5), dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein Gasverteilerboden oder nur ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.
2. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst kein Gasverteilerboden vorhanden ist.
3. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum oder im unteren Teil des Reaktorraumes selbst ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 90 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.
4. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsumformer angebracht sind, die so angeordnet sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird.

5. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases ein grobmaschiges Netz angebracht ist, auf welchem Kugeln in solcher Zahl, Größe und Verteilung fixiert sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird.
- 10 6. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendurchmesser des Reaktorraumes (1) mehr als 0,5 m beträgt.
- 15 7. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung des Eindringens vom Polymerisatpartikeln in die Kreisgasleitung bei abgeschaltetem Kompressor im Bereich des Übergangs von der Kreisleitung in den unteren Teil des Reaktorraumes eine verschließbare Klappe angebracht ist.
- 20 8. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verschließbare Klappe mit gleichmäßig verteilten Löchern mit einem Durchmesser zwischen 1 und 7 mm versehen ist.
- 25 9. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß an dem oberen Teil des Reaktorraumes (1) eine Beruhigungszone (2) anschließt.
- 30 10. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Reaktorraum (1) und den Aggregaten der Kreisgasleitung ein Zyklon zur Abtrennung von Polymerisat- und Katalysatorpartikeln aus dem Kreisgas angebracht ist.
- 35 11. Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)polymerisation in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 durchgeführt wird.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart kondensierter Monomerer und/oder kondensierter Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.
- 45

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch enthaltend gasförmige und flüssige Monomere in den Reaktorraum einspeist.

5 14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vorgewählten Dichte d die (Co)Polymerisation bei einer Temperatur durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung (I)

10

$$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84-d'} \quad (I)$$

15 und einen unteren Umhüllenden der Gleichung (II)

$$T_N = 173 + \frac{7,3d'}{0,837-d'} \quad (II)$$

20

begrenzt wird, worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25

T_H höchste Reaktionstemperatur in °C

T_N niedrigste Reaktionstemperatur in °C

d' Zahlenwert der Dichte (d) des herzustellenden (Co)Polymerisats.

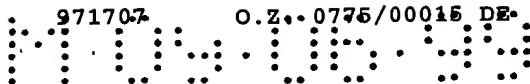
30

15. Verfahren zur Herstellung von EPDM, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in einem Reaktor gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 durchgeführt wird.

35

40

45



Gasphasenwirbelschichtreaktor

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gasphasenwirbelschichtreaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomerer, umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres, gewünschtenfalls eine an den oberen Teil des Reaktorraumes anschließende Beruhigungszone (2), eine Kreisgasleitung (3), einen Kreisgaskompressor (4) und eine Kühleinrichtung (5), dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein Gasverteilerboden oder nur ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist. Den schematischen Aufbau des Reaktors zeigt Abbildung 1. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen sowie zur Herstellung von EPDM, welche in einem solchen Reaktor durchgeführt werden.

Gasphasenpolymerisationsverfahren gehören heute zu den bevorzugten Verfahren zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomerer, insbesondere zur Polymerisation von Ethylen, gewünschtenfalls in Gegenwart weiterer ungesättigter Monomerer. Dabei gelten Polymerisationsverfahren in Wirbelschichten als besonders wirtschaftlich.

30

Gasphasenwirbelschichtreaktoren zur Durchführung solcher Verfahren sind seit langem bekannt. Die heute üblichen Reaktoren weisen dabei viele gemeinsame Strukturmerkmale auf: Sie bestehen unter anderem aus einem Reaktorraum in Form eines vertikalen Rohres, welches im oberen Teil meist eine Erweiterung des Durchmessers aufweist. In dieser Beruhigungszone herrscht infolge des größeren Rohrdurchmessers ein geringerer Gasstrom, der zu einer Begrenzung des Austrags des aus kleinteiligem Polymerisat bestehenden Wirbelbetts führt. Weiterhin enthalten diese Reaktoren eine Kreisgasleitung, in welcher Kühlaggregate zur Abführung der Polymerisationswärme, ein Kompressor und gewünschtenfalls weitere Elemente wie beispielsweise ein Zyklon zur Entfernung von Polymerisat-Feinstaub angebracht sind. Beispiele solcher Gasphasenwirbelschichtreaktoren wurden beispielsweise in EP-A-0 202 076, 45 EP-A-0 549 252 und EP-A-0 697 421 beschrieben.

Alle bekannten Gasphasenwirbelschichtreaktoren besitzen im unteren Teil des Reaktionsraumes einen Reaktorboden, der den Reaktionsraum von der Kreisgasleitung und dem Gasverteilungsraum räumlich abschließt. Aufgabe dieses Reaktorbodens ist es zum einen, ein Zurückfließen der Polymerisatpartikel in das Kreisgasrohr beim Ausschalten des Kompressors zu verhindern. Andererseits ist die allgemeine technische Lehre, daß der Druckverlust, der an diesem Reaktorboden infolge der relativ engen Eintrittsöffnung auftritt, eine gleichmäßige Gasverteilung im Reaktionsraum gewährleistet. Diese Lehrmeinung wird z. B. in US-A-3 298 792 und EP-A-0 697 421 vertreten.

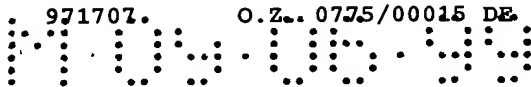
Ein Reaktorboden in der heute üblichen Form, also ein engmaschiges Netz oder eine Metallplatte mit engen Bohrungen unterschiedlicher Geometrie weist jedoch einige Nachteile auf: Sowohl an der Anströmseite des Bodens als auch an der Bodenoberseite kann es immer wieder zu Polymerisatablagerungen, verursacht durch staubförmige Polymerisat- und Katalysatorpartikel, die von der Gasströmung in die Kreisgasleitung mitgerissen werden, kommen. Diese Gefahr besteht besonders bei sogenannter Condensed-Mode-Fahrweise, d.h., wenn im Kreisgas flüssige Monomere vorhanden sind. Neben diesen Ablagerungen, die zu Druckanstieg und letztendlich zu einem Abbruch der Polymerisation führen können, verursacht aber auch der Druckverlust im Normalbetrieb zusätzliche Energiekosten, da der Kompressor diesen Druckverlust durch höhere Leistung kompensieren muß.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen Gasphasenwirbelschichtreaktor bereitzustellen, der diese Nachteile nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde der eingangs beschriebene Gasphasenwirbelschichtreaktor sowie Verfahren zur (Co-)polymerisation in einem solchen Reaktor gefunden.

35

Der erfindungsgemäße Gasphasenwirbelschichtreaktor ist prinzipiell zur Polymerisation verschiedener ethylenisch ungesättigter Monomere geeignet. Zu nennen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und auch höhere α -Olefine; weiterhin kommen z.B. auch Diene wie Butadien und Cyclopentadien und Cycloolefine wie Cyclopenten und Cyclohexen in Betracht. Die ethylenisch ungesättigten Monomere können allein oder in Mischung polymerisiert werden. Besonders geeignet ist der erfindungsgemäße Reaktor zur Homopolymerisation von Ethylen, zur Herstellung von Ethylen-Hexen- und Ethylen-Buten-Copolymeren sowie zur Herstellung von EPDM.



Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gasphasen-wirbelschichtreaktors ist dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst kein
5 Gasverteilerboden vorhanden ist.

Weiterhin bevorzugt ist ein Reaktor, bei welchem im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum oder im unteren Teil des Reaktionsraumes selbst ein
10 Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 50 %, besonders bevorzugt mehr als 90 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.

Für den Fall, daß ganz auf einen Reaktorboden verzichtet wird,
15 aber auch für die anderen Bodenkonstruktionen mit sehr geringem Druckverlust sollten besonders bei großen Reaktordimensionen beim Übergang des Kreisgases aus der Kreisgasleitung in den Reaktionsraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsumformer angebracht sein. Dies kann durch verschiedene
20 Gasumlenkvorrichtungen wie Leitbleche, Deflektoren, Aufprallbleche oder ähnliches erfolgen, wie sie dem Fachmann geläufig sind.

Bevorzugt sind Gasphasenwirbelschichtreaktoren, bei denen im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung
25 in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsleitbleche angebracht sind, die so angeordnet sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird. Der Begriff "Blech" soll hier natürlich nicht das Material der Vorrichtung beschreiben, sondern lediglich deren Form und Funktion; die Art des Materials ist dabei unerheblich, es muß lediglich mit den Polymerisationsbedingungen kompatibel sein.
30)

Eine weitere bevorzugte Vorrichtung zur Gasverteilung beim Eintritt in den Reaktionsraum des erfindungsgemäßen Reaktors besteht
35 darin, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases ein grobmaschiges Netz angebracht ist, auf welchem Kugeln in solcher Zahl, Größe und Verteilung
40 fixiert sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird. Das Netz sollte dabei so grobmaschig sein, daß es praktisch keinen Druckverlust bewirkt; Aufgabe dieses Netzes ist es, die Kugeln, die als Ablenkvorrichtungen oder Deflektoren für den Gasstrom fungieren, in
45 der gewünschten Position zu halten. Die Kugeln können gleichmäßig über das Netz verteilt sein. Besonders bei großem Reaktordurchmesser kann es jedoch sinnvoll sein, im Bereich der Reaktorachse,

also direkt über dem Gaseinfluß in der Mitte des Reaktorschnittes, eine größere Zahl solcher Kugeln anzuordnen als im Randbereich.

- 5 Natürlich können statt der Kugeln auch andere geometrische Körper verwendet werden, Kugeln sind jedoch bevorzugt, da sie eine besonders gleichmäßige und verwirblungsarme Gasverteilung bewirken.

Die erfindungsgemäßen Gasphasenwirbelschichtreaktoren zeigen ihre
10 vorteilhaften Eigenschaften besonders im industriellen Maßstab. Dabei sind Reaktoren bevorzugt, bei denen der Innendurchmesser des Reaktionsraumes (1) mehr als 0,5 m, besonders bevorzugt mehr als 1 m beträgt. Besonders vorteilhaft sind Reaktoren mit Innendurchmessern zwischen 2 und 8 m.

- 15 Um zu verhindern, daß größere Mengen Feststoff in das Kreisgas-
system gelangen, kann der erfindungsgemäße Reaktor mit verschiedenen Vorrichtungen zur Gas/Feststofftrennung versehen sein. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors schließt,
20 wie eingangs erwähnt, an den oberen Teil des Reaktorraums (1) eine Beruhigungszone (2) an. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gasphasenwirbelschichtreaktors ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Reaktorraum (1) und den Aggregaten der Kreisgasleitung ein Zyklon zur Abtrennung von Polymerisat-
25 und Katalysatorpartikeln aus dem Kreisgas angebracht ist. Dieser Zyklon kann gewünschtenfalls auch mit einer Beruhigungszone (2) kombiniert werden. In einer weiteren Ausführungsform wird auf diese Beruhigungszone verzichtet, so daß sich direkt an den Reaktorraum die Kreisgasleitung bzw. zusätzlich eine Einrichtung zur
30 Abtrennung von Polymerisat- und Katalysatorpartikeln aus dem Kreisgas, also beispielsweise ein Zyklon, anschließt. Auch für den Fall, daß der Reaktor weder eine Beruhigungszone noch eine andere Einrichtung zur Trennung von Kreisgas und Feststoff aufweist, soll der Begriff "Reaktorraum" so verstanden werden, daß
35 in diesem Teil des Reaktors im Wesentlichen die Polymerisation stattfindet und nur geringfügig Teile des Polymerisats mit dem Kreisgas zirkuliert werden.

- Da die erfindungsgemäßen Reaktoren keinen Reaktorboden besitzen,
40 der ein Zurückfließen vom Polymerisatteilchen in die Kreisgasleitung bei ausgeschaltetem Kompressor verhindern kann, kann es zweckmäßig sein, Maßnahmen zur Verhinderung dieses Zurückfließens zu ergreifen. So kann beispielsweise eine Klappe oder ein Schieber im Bereich der Mündung der Kreisgasleitung in den Reaktions-
45 raum angebracht werden, die bei ausgeschaltetem Kompressor und z. B. auch beim Befüllen des Reaktors vor dem Beginn der Polymerisation geschlossen sein kann, beim Starten des Kompressors jedoch

geöffnet wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß die verschließbare Klappe oder der Schieber mit gleichmäßig verteilten Löchern versehen ist, die vorzugsweise einen Durchmesser zwischen 1 und 7 mm aufweisen. Mit Hilfe dieser Klappe ist ein Aufwirbeln des Schüttgutes bei zunächst geschlossener Klappe möglich.

Erfindungsgemäß eignet sich der hier beschriebenen Gasphasenwirbelschichtreaktor besonders zur Durchführung von Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen, wie sie Eingangs genannt sind. Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung von EPDM bevorzugt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Copolymerisation in einem erfindungsgemäßen Reaktor durchgeführt wird.

Da die Gefahr von Polymerisatablagerungen im Bereich des Reaktorbodens nicht oder nur sehr eingeschränkt besteht, kann auf viele aufwendige Vorsichtsmaßnahmen, wie sie bei der Verwendung herkömmlicher Gasverteilungsböden häufig ergriffen werden, verzichtet werden. So ist beispielsweise der Einbau eines Zyklons zur Feinstaubabtrennung am Reaktionsraumausgang im allgemeinen überflüssig. Auch kann problemlos flüssiges Monomer zudosiert werden, und zwar in größerer Menge, als sonst bei kondensierter Fahrweise üblich ist. Eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart kondensierter Monomere ist daher besonders vorteilhaft.

Demgemäß besteht eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß man ein Gemisch enthaltend gasförmige und flüssige Monomere in den Reaktorraum einspeist.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird in einer Weise durchgeführt, daß die Polymerisation im Wesentlichen im Reaktorraum (1) erfolgt und nur geringe Partikelmengen mit dem Kreisgas zirkulieren. Dies kann durch die oben genannten Einrichtungen zur Gas-Feststofftrennung erreicht werden. Oft kann auf solche Einrichtungen jedoch weitgehend verzichtet werden, wenn man die Polymerisation nur knapp unterhalb der Erweichungstemperatur der Polymeren durchführt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vorgewählten Dichte d die (Co)Polymerisation bei einer Temperatur durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung (I)

$$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84-d'} \quad (I)$$

5 und einen unteren Umhüllenden der Gleichung (II)

$$T_N = 173 + \frac{7,3d'}{0,837-d'} \quad (II)$$

10

begrenzt wird, worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

T_H höchste Reaktionstemperatur in °C

15 T_N niedrigste Reaktionstemperatur in °C

d' Zahlenwert der Dichte (d) des herzustellenden (Co)Polymerisats.

20 Durch diese Hochtemperaturfahrweise fällt nur ein geringer Feinstaubanteil an, so daß eine Feststoffabtrennung meist überflüssig ist.

Beispiel

25

In einem Wirbelschichtreaktor gemäß Abb. 1 mit einem Reaktionsrauminnendurchmesser von 0,5 m und einer Reaktionsraumhöhe von 3 m wurde im Eingangsbereich des Reaktionsraumes ein Strömungsformer angebracht. Ein Gasverteilerboden war nicht vorhanden.

30

In diesem Reaktor wurde eine Copolymerisation unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gaszusammensetzung: 50 % Ethylen

35 45 % Stickstoff

5 % 1-Buten

Kreisgasgeschwindigkeit: 35 m/s

Temperatur: 115°C

Druck: 20 bar

40

Die Polymerisation wurde kontinuierlich über 60 h durchgeführt. Nach der Polymerisation wurde der Reaktor geöffnet, es waren keinerlei Brocken oder Beläge sichtbar.

45

M 0 9 0 5 9 9

Gasphasenwirbelschichtreaktor

Zusammenfassung

5

- Gasphasenwirbelschichtreaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres, gewünschtenfalls eine an den oberen Teil des Reaktorraumes anschließende Beruhigungszone (2), eine Kreisgasleitung (3), einen Kreiskompressor (4) und eine Kühleinrichtung (5), wobei im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein Gasverteilerboden oder nur ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der
- 15 Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.

20

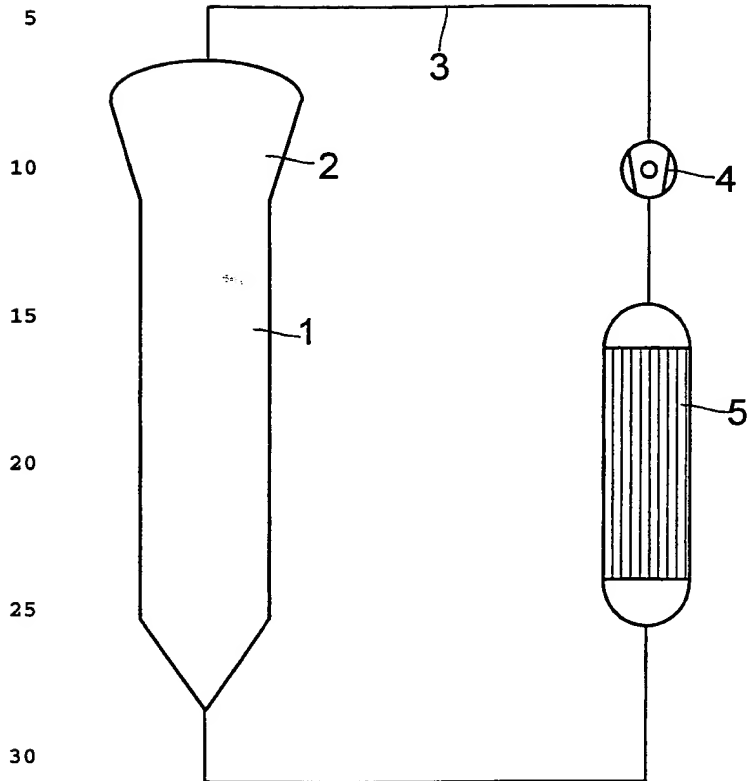
25

30

35

40

45



5

10

15

20

25

30

35

40

45